

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082402

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

B22F 3/10

C04B 41/87

(21)Application number : 2001-275024

(71)Applicant : TOSHIBA TUNGALOY CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2001

(72)Inventor : KOBAYASHI MASAKI
KOIKE HIROKI

(54) SETTER FOR SINTERING HARD SINTERED ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a setter for sintering a hard sintered alloy which enables economical sintering of a product having stable quality by saving the handling time in the conventional powder coating method, and preventing initial deterioration in a coating film method. SOLUTION: When a coating film essentially consisting of lanthanum based rare earth metal oxide is formed on a carbonaceous material, fusion, deformation, fault in the material or the like are hard to occur compared with the conventional coating film of various compounds, so that the service life of the setter is remarkably elongated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3865363

[Date of registration]

13.10.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82402

(P2003-82402A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テークアウト (参考)
B 2 2 F 3/19		B 2 2 F 3/19	M 4 K 0 1 8
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	T

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-275024(P2001-275024)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(71) 出願人 000221144

東芝タンガロイ株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町550番地 ソリ

ッドスクエア

(72) 発明者 小林 正樹

神奈川県川崎市幸区堀川町550番地 ソリ

ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

(72) 発明者 小池 広樹

神奈川県川崎市幸区堀川町550番地 ソリ

ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

Fターム (参考) 4K018 0A38

(54) 【発明の名称】 硬質焼結合金の焼結用セッター

(57) 【要約】

【課題】超硬合金、サーメットなどの硬質焼結合金の焼結時に使用する焼結用セッターの寿命は十分でなく、製品の品質が安定しないという問題があった。これは焼結用セッターに被覆した被覆膜が焼結時において製品と反応しやすいためである。

【解決手段】炭素質材の表面にランタン系希土類金属酸化物を主成分とする被覆膜を形成すると、従来から使用されている様々な化合物の被覆膜に比べ、溶着、変形、材質不良などが発生し難いために、セッター寿命が著しく長い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質材の表面にランタン系希土類金属酸化物を主成分とする被覆膜を形成してなることを特徴とする硬質焼結合金の焼結用セッター。

【請求項2】上記ランタン系希土類金属酸化物は、酸化エルビウム、酸化イットリウム、酸化ホルミウム、酸化ジスプロシウム、酸化テルビウム、酸化ガドリウムの中の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の硬質焼結合金の焼結用セッター。

【請求項3】上記硬質焼結合金は、周期律表第4a、510a、6a族元素の酸化物、遷移元素と鉄族金属とが主成分であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬質焼結合金の焼結用セッター。

【請求項4】上記被覆膜は、厚みが0.01~1mmで、かつ気孔率が90%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬質焼結合金の焼結用セッター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超硬合金、サーメットなど硬質焼結合金の焼結時に用いる敷板、駒などに30最適なセッターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、超硬合金、サーメットの真空焼結に用いる敷板には、真空中での安定性、脱炭防止、高温強度、価格など観点から炭素質材が多く使用されており、その材質選定あるいは表面にカーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの粉末を塗布することにより焼結体との反応、溶着を防いでいる。しかし、これらの方法では、結合相量の多い超硬合金を焼結する場合には、敷板と反応して30溶着、浸炭不良、変形などを招く。また、粉末塗布では使用回ごとに清掃除去と再塗布を行う必要があるため、作業性を著しく落すと云う問題がある。そこで、敷板表面に超硬合金と反応や溶着を起こし難い物質の被覆膜を形成することが試みられている。

【0003】提案されている被覆膜を形成した敷板の代表的なものとして、特開平7-89769号公報および特表2000-509102号公報がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開平7-8976940号公報には、硝酸アルミニウムの水溶液を含浸させた高純度炭素基板を高真空焼結することによって、基板の細孔に $A1_2O_3$ が充填された超硬チップ焼結用トレーが記載されている。本公報に記載されている焼結用トレーは、基板細孔中の $A1_2O_3$ が容易に脱落しないので、粉末を再塗布する必要はないものの、焼結時に $A1_2O_3$ と超硬成分とが比較的反応しやすいために、寿命が短く、還元生成した $A1$ が超硬合金中に拡散して品質を低下せると云う問題がある。

には、10 μ m以上の平均厚さで20wt%以下の ZrO_2 を含有する Y_2O_3 膜を被覆したグラファイトトレーを使用する超硬合金またはサーメットの焼結方法が記載されている。本公報に記載されている焼結トレーは、 $A1_2O_3$ よりは安定なために寿命はかなり改善されるものの、未だ高価な被覆処理費に見合わないと言った問題がある。

【0006】本発明の目的は、従来の粉末塗布法の手間を省き、また被覆焼法での早期劣化を防止することによって、経済的に、かつ品質的に安定した製品の焼結を可能にした硬質焼結合金の焼結用セッターを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、硬質焼結合金の焼結用セッターに用いる被覆膜の材質を検討していたところ、熱力学的に安定な酸化物ほど焼結時に硬質焼結合金と反応し難いこと、酸化物の中でもランタン系希土類金属酸化物が最適なこと、ランタン系希土類金属酸化物を被覆したセッターを用いた硬質焼結合金では溶着、変形、材質不良がなく、セッターの寿命が著しく長いと言った知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明の硬質焼結合金の焼結用セッターは、炭素質材の表面にランタン系希土類金属酸化物を主成分とする被覆膜を形成してなることを特徴とするものである。

【0009】ランタン系希土類金属は元素記号La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luであるが、本発明の焼結用セッターにおける被覆膜は、ランタン系希土類金属酸化物からなるもので、具体的には、ランタン系希土類金属酸化物の中の少なくとも1種を主成分とし、これら以外に酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウムなどの安定な酸化物が添加されていても良く、ランタン系希土類酸化物は90重量%以上で、安定な酸化物の添加量は10重量%以下が好ましい。ランタン系希土類金属の酸化物の中でも、酸化エルビウム、酸化イットリウム、酸化ホルミウム、酸化ジスプロシウム、酸化テルビウム、酸化ガドリウムの中の少なくとも1種でかつ、他の酸化物が添加されていない場合がさらに好ましく、その中でも酸化エルビウム、酸化イットリウム、酸化ジスプロシウム、酸化ガドリウムの中の少なくとも1種でかつ、他の酸化物が添加されていない場合がより好ましい。

【0010】本発明における被覆膜は、厚みが0.01mm未満では硬質焼結合金が基材と反応、溶着を起こし易くて使用寿命が短く、1mmを超えて大きくなると膜の剥離や亀裂発生により硬質焼結合金が基材と反応、溶

い。また、気孔率が30%を超えて大きくなると焼結時に液相金属が膜中に浸透して反応、溶着を起こし易くなる。

【0011】また、被覆膜は、基材との間にW、Moなどの高融点金属や Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 などの他酸化物からなる中間層を設けても良く、元素の異なるランタン系希土類金属酸化物の多層膜で構成されても良い。

【0012】本発明における硬質炭結合合金は、周期律表第4a、5a、6a族元素の炭化物、窒化物と鉄族金属とを主成分とするもので、具体的には、各種組成の超硬合金あるいはサーメットを挙げることができる。

【0013】本発明の焼結用セッターにおける基材は、炭素質材からなるもので、具体的には、黒鉛質あるいはカーボン質の炭素質材を挙げることができる。

【0014】本発明の焼結用セッターにおける被覆膜の形成方法として、溶射法、CVD法、塗布粉末やアルコキント膜の焼成法などを挙げることができる。その中でもプラズマ溶射法は、高融点のランタン系希土類金属酸化物でも緻密で密着性の良好な皮膜が形成できるので好*20

*ましい。

【0015】

【作用】本発明の硬質炭結合合金の焼結用セッターは、炭素質材の表面に形成された被覆膜が、焼結時に起こる硬質超硬合金と炭素質材との反応、溶着を防止する作用をし、被覆膜を構成するランタン系希土類金属酸化物が、優れた耐溶着性を発揮してセッター寿命を向上させる作用をしている。

【0016】

【実施例1】気孔率が5%でカーボン質からなる炭素質の平板表面に、表1に示した化合物の顆粒状焼成粉末を用いたプラズマ溶射法で被覆膜を形成させることにより、本発明品1〜6と比較品1〜6の焼結用セッターを作製した。得られた被覆膜の厚みと気孔率の測定結果を表1に併記した。尚、プラズマ溶射条件は、ガス：窒素+水素、電流：500A、電圧：70Vなどであり、膜厚みは溶射時間で調整した。

【0017】

【表1】

試料番号	被覆膜用原料粉末(重量%)	被覆膜厚み(mm)	気孔率(%)
本発明品	1 100.0Er ₂ O ₃	0.33	約14
	2 100.0Dy ₂ O ₃	0.41	約19
	3 100.0Yb ₂ O ₃	0.45	約12
	4 100.0Gd ₂ O ₃	0.36	約16
	5 50.0Er ₂ O ₃ -50.0Dy ₂ O ₃	0.08	約10
	6 90.0Er ₂ O ₃ -10.0Y ₂ O ₃	0.32	約8
比較品	1 100.0Y ₂ O ₃	0.31	約10
	2 90.0ZrO ₂ -10.0Y ₂ O ₃	0.40	約7
	3 85.0MgO-10.0Al ₂ O ₃ -5.0SiO ₂	0.55	約21
	4 100.0AlN	0.21	約18
	5 100.0ZrN	0.43	約25
	6 95.0Al ₂ O ₃ -5.0TiO ₂	0.76	約18

【0018】

【実施例2】実施例1で得られた本発明品1〜6と比較品1〜6の焼結用セッターを用い、下記に示す材質と形状の超硬合金およびサーメット製チップが得られる混合粉末のプレス成形体を真空焼結し、各セッターとチップが反応、溶着を起こして使用不能となるまでの回数を求めた。その結果を表2に示す。

超硬合金(A) 組成(重量%)：88WC-2TiC-4TaC-6Co、形状：ISOのSNMA1204

40 08

超硬合金(B) 組成(重量%)：80WC-20C

o、形状：約50×50×10mm

サーメット(C) 組成(重量%)：55TiCN-15WC-10TaC-5Mo₂C-7Co-8Ni、形状：ISOのSNMA120408

【0019】

【表2】

試料 番号	超硬合金(A)			超硬合金(B)			サーメット(C)	
	可能回数(回)	状況	可能回数(回)	状況	可能回数(回)	状況		
本 発 明 の 品	1	約350	正常	約120	正常	500以上	正常	
	2	約320	正常	約90	正常	500以上	正常	
	3	約300	正常	約100	正常	500以上	正常	
	4	約240	僅かに溶着	約80	溶着が小	500以上	僅かに溶着	
	5	約390	正常	約100	正常	500以上	正常	
	6	約230	正常	約60	溶着が小	500以上	正常	
比 較 品	1	約80	溶着	約20	溶着が大	約350	僅かに溶着	
	2	約30	溶着が大	0	溶着が顕著	約40	溶着が大	
	3	約100	変形が大	約10	溶着が大	約140	変形が顕著	
	4	約30	溶着が大	約40	溶着が大	約10	溶着が大	
	5	約50	溶着	5	溶着が顕著	約50	溶着	
	6	約10	溶着が大	0	溶着が顕著	約20	溶着が大	

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月12日(2001.9.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】硬質焼結合金の焼結用セッター

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質材の表面にランタン系希土類金属炭化物を主成分とする被覆膜を形成してなることを特徴とする硬質焼結合金の焼結用セッター。

【請求項2】上記ランタン系希土類金属炭化物は、酸化ニルビウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウム、酸化ジスプロシウム、酸化テルビウム、酸化ガドリウムの中の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の硬質焼結合金の焼結用セッター。

【請求項3】上記硬質焼結合金は、周期律表第4a、5a、6a族元素の炭化物、窒化物と鉄族金属とが主成分であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬質焼結合金の焼結用セッター。

【請求項4】上記被覆膜は、厚みが0.01~1mmで、かつ気孔率が30%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬質焼結合金の焼結用セッター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超硬合金、サーメットなど硬質焼結合金の焼結時に用いる敷板、駒などに

【0002】

【従来の技術】従来、超硬合金、サーメットの真空焼結に用いる敷板には、真空中での安定性、腐食防止、高温強度、価格など観点から炭素質材が多く使用されており、その材質選定あるいは表面にカーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ジルコニウムなどの粉末を塗布することにより焼結体との反応、溶着を防いでいる。しかし、これらの方法では、結合相量の多い超硬合金を焼結する場合には、敷板と反応して溶着、浸蝕不良、変形などを招く。また、粉末塗布では使用回ごとに清掃除去と再塗布を行う必要があるため、作業性を著しく落とすと言う問題がある。そこで、敷板表面に超硬合金と反応や溶着を起し難い物質の被覆膜を形成することが試みられている。

【0003】提案されている被覆膜を形成した敷板の代表的なものとして、特開平7-89769号公報および特表2000-509102号公報がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開平7-89769号公報には、硝酸アルミニウムの水溶液を含浸させた高純度炭素基板を高温焼結することによって、基板の細孔に Al_2O_3 が充填された超硬チップ焼結用トレーが記載されている。本公報に記載されている焼結用トレーは、基板細孔中の Al_2O_3 が容易に脱落しないので、粉末を再塗布する必要はないものの、焼結時に Al_2O_3 と超硬成分とが比較的反応し易いために、寿命が短く、還元生成した Al が超硬合金中に拡散して品質を低下させると言う問題がある。

【0005】また、特表2000-509102号公報

O_2 を含有する Y_2O_3 膜を被覆したグラファイトレーを使用する超硬合金またはサーメットの焼結方法が記載されている。本公報に記載されている焼結トレーは、 Al_2O_3 よりは安定なために寿命はかなり改善されるものの、未だ高価な被覆処理費に見合わないと言う問題がある。

【0006】本発明の目的は、従来の粉末塗布法の手間を省き、また被覆膜での早期劣化を防止することによって、経済的に、かつ品質的に安定した製品の焼結を可能にした硬質焼結合金の焼結用セッターを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、硬質焼結合金の焼結用セッターに用いる被覆膜の材質を検討していたところ、熱力学的に安定な酸化物ほど焼結時に硬質焼結合金と反応し難いこと、酸化物の中でもランタン系希土類金属酸化物が最適なこと、ランタン系希土類金属酸化物を被覆したセッターを用いた硬質焼結合金では溶着、変形、材質不良がなく、セッターの寿命が著しく長いと言う知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明の硬質焼結合金の焼結用セッターは、炭素質材の表面にランタン系希土類金属酸化物を主成分とする被覆膜を形成してなることを特徴とするものである。

【0009】ランタン系希土類金属は元素記号La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luであるが、本発明の焼結用セッターにおける被覆膜は、ランタン系希土類金属酸化物からなるもので、具体的には、ランタン系希土類金属酸化物の中の少なくとも1種を主成分とし、これら以外に酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウムなどの安定な酸化物が添加されていても良く、ランタン系希土類金属は90重量%以上で、安定な酸化物の添加量は10重量%以下が好ましい。ランタン系希土類金属の酸化物の中でも、酸化ニルビウム、酸化イットルビウム、酸化ホルミウム、酸化ジスプロシウム、酸化テルビウム、酸化ガドリウムの中の少なくとも1種がかつ、他の酸化物が添加されていない場合がさらに好ましく、その中でも酸化ニルビウム、酸化イットルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ガドリウムの中の少なくとも1種がかつ、他の酸化物が添加されていない場合がよりいっそう好ましい。

【0010】本発明における被覆膜は、厚みが0.01

mm未満では硬質焼結合金が基材と反応、溶着を起こし易くて使用寿命が短く、1mmを超えて大きくなると膜の剥離や亀裂発生により硬質焼結合金が基材と反応、溶着を起こし易いため、0.01mm～1mmが好ましい。また、気孔率が30%を超えて大きくなると焼結時に液相金属が膜中に浸透して反応、溶着を起こし易くなる。

【0011】また、被覆膜は、基材との間にW, Moなどの高融点金属や Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 などの他、酸化物からなる中間層を設けても良く、元素の異なるランタン系希土類金属酸化物の多層膜で構成されても良い。

【0012】本発明における硬質焼結合金は、周期律表第4a, 5a, 6a族元素の炭化物、窒化物と鉄族金属とを主成分とするもので、具体的には、各種組成の超硬合金あるいはサーメットを挙げることができる。

【0013】本発明の焼結用セッターにおける基材は、炭素質材からなるもので、具体的には、黒鉛質あるいはカーボン質の炭素質材を挙げることができる。

【0014】本発明の焼結用セッターにおける被覆膜の形成方法として、溶射法、CVD法、塗布粉末やアルコキッド膜の施成法などを挙げることができる。その中でもプラズマ溶射法は、高融点のランタン系希土類金属酸化物でも緻密で密着性の良好な皮膜が形成できるので好ましい。

【0015】

【作用】本発明の硬質焼結合金の焼結用セッターは、炭素質材の表面に形成された被覆膜が、焼結時に起こる硬質超硬合金と炭素質材との反応、溶着を防止する作用をし、被覆膜を構成するランタン系希土類金属酸化物が、優れた耐溶着性を発揮してセッター寿命を向上させる作用をしている。

【0016】

【実施例1】気孔率が5%でカーボン質からなる炭素質材の平板表面に、表1に示した化合物の顆粒状施成粉末を用いたプラズマ溶射法で被覆膜を形成させることにより、本発明品1～6と比較品1～6の焼結用セッターを作製した。得られた被覆膜の厚みと気孔率の測定結果を表1に併記した。尚、プラズマ溶射条件は、ガス：窒素+水素、電流：500A、電圧：70Vなどであり、膜厚は溶射時間で調整した。

【0017】

【表1】

試料 番号	被覆膜用原料粉末 (重量%)	被覆膜厚み (μm)	気孔率 (%)
本 発 明 品	1 100.0Er ₂ O ₃	0.33	約14
	2 100.0Dy ₂ O ₃	0.41	約19
	3 100.0Yb ₂ O ₃	0.45	約12
	4 100.0Gd ₂ O ₃	0.35	約15
	5 50.0Er ₂ O ₃ -50.0Dy ₂ O ₃	0.08	約10
	6 90.0Er ₂ O ₃ -10.0Y ₂ O ₃	0.32	約8
比 較 品	1 100.0Y ₂ O ₃	0.31	約10
	2 90.0ZrO ₂ -10.0Y ₂ O ₃	0.40	約7
	3 85.0WCo-10.0Al ₂ O ₃ -5.0SiO ₂	0.55	約21
	4 100.0AlN	0.21	約18
	5 100.0ZrN	0.43	約25
	6 95.0Al ₂ O ₃ -5.0TiO ₂	0.76	約18

【0018】

【実施例2】実施例1で得られた本発明品1～6と比較品1～6の焼結用セッターを用い、下記に示す材質と形状の超硬合金およびサーメット製チップが得られる混合粉末のプレス成形体を真空焼結し、各セッターとチップが反応、溶着を起して使用不能となるまでの回数を求めた。その結果を表2に示す。

超硬合金(A) 組成(重量%) : 88WC-2TiC-4TaC-6Co、形状 : ISOのSNMA1204*

*08

超硬合金(B) 組成(重量%) : 80WC-20Co、形状 : 約50×50×10mm
サーメット(C) 組成(重量%) : 55TiCN-15WC-10TaC-5Mo₂C-7Co-8Ni、形状 : ISOのSNMA120408

【0019】

【表2】

試料 番号	超硬合金(A)			超硬合金(B)			サーメット(C)	
	可能回数(回)	状況	可能回数(回)	状況	可能回数(回)	状況	可能回数(回)	状況
本 発 明 品	1 約350	正常	約120	正常	500以上	正常	500以上	正常
	2 約320	正常	約90	正常	500以上	正常	500以上	正常
	3 約300	正常	約100	正常	500以上	正常	500以上	正常
	4 約240	僅かに溶着	約80	溶着が小	500以上	僅かに溶着	500以上	僅かに溶着
	5 約300	正常	約100	正常	500以上	正常	500以上	正常
	6 約230	正常	約50	溶着が小	500以上	正常	500以上	正常
比 較 品	1 約80	溶着	約20	溶着が大	約350	僅かに溶着	約350	僅かに溶着
	2 約30	溶着が大	0	溶着が顕著	約40	溶着が大	約40	溶着が大
	3 約100	変形が大	約10	溶着が大	約140	変形が顕著	約140	変形が顕著
	4 約30	溶着が大	約40	溶着が大	約10	溶着が大	約10	溶着が大
	5 約50	溶着	5	溶着が顕著	約50	溶着	約50	溶着
	6 約10	溶着が大	0	溶着が顕著	約20	溶着が大	約20	溶着が大

【0020】

【発明の効果】上述したように本発明の硬質焼結合金の焼結用セッターは、炭素質材の表面に形成された被覆膜が、焼結時に起こる硬質超硬合金と炭素質材との反応、

溶着を防止する。被覆膜を構成するランタン系希土類金属酸化物が、優れた耐溶着性を示すためセッター寿命を向上させるという効果を発揮するものである。